

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(5)

(11)Publication number : 2004-273168

(43)Date of publication of application : 30.09.2004

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2003-059090

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 05.03.2003

(72)Inventor : NAKAGAWA HIROE  
ONDA TOSHIYUKI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte battery excellent in high rate discharge performance while assuring high security obtained by using a normal temperature molten salt for a nonaqueous electrolyte, having a high operating voltage and excellent in preservation performance.

**SOLUTION:** In the battery using the nonaqueous electrolyte mainly composed of the molten salt containing lithium salt and having a positive and a negative electrodes, an oxide burned body which has a layered  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> type crystal structure and is expressed in a formula  $\text{Li}_a\text{MnbNicCoo}_2$  (wherein  $0 < a < 1.3$ ,  $|b-c| < 0.03$ ,  $0 < d < 1$ , and  $b+c+d=1$ ) is mainly used for a positive active material constituting the positive electrode.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-273168

(P2004-273168A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO1M 10/40	HO1M 10/40	A 5H029
HO1M 4/02	HO1M 4/02	C 5H050
HO1M 4/58	HO1M 4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-59090 (P2003-59090)	(71) 出願人	000006688
(22) 出願日	平成15年3月5日 (2003.3.5)		株式会社ユアサコーポレーション
			大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
		(72) 発明者	中川 裕江
			大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
			株式会社ユアサコーポレーション内
		(72) 発明者	温田 敏之
			大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
			株式会社ユアサコーポレーション内
		Fターム(参考)	5H029 AJ02 AJ04 AJ05 AJ12 AK03
			AL03 AM09 BJ04 CJ02 DJ16
			DJ17 HJ02 HJ13 HJ18
			5H050 AA06 AA07 AA09 AA15 BA17
			CA08 CA09 CB03 FA17 FA19
			GA02 HA02 HA13 HA18

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 常温熔融塩を非水電解質に用いることで得られる高い安全性を確保しながらも、高率放電性能に優れた非水電解質電池を提供することを目的とする。また、高作動電圧を有し保存性能に優れた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 リチウム塩を含有した常温熔融塩を主構成成分とする非水電解質を用い、正極及び負極を具備した非水電解質電池において、前記正極を構成する正極活物質に、層状の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、 $\text{Li}_a\text{MnbNiccO}_d\text{O}_2$  (但し、 $0 < a < 1.3$ 、 $|b - c| < 0.03$ 、 $0 < d < 1$ 、 $b + c + d = 1$ ) で示される酸化物焼成体を主として用いたことを特徴とする非水電解質電池。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウム塩を含有し、且つ、常温熔融塩を主構成成分とする非水電解質を用い、正極及び負極を具備した非水電解質電池において、前記正極を構成する正極活物質に、層状の  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型結晶構造を有し、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  (但し、 $0 < a < 1.3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $b + c + d = 1$ ) で示される酸化物焼成体を主として用いたことを特徴とする非水電解質電池。

## 【請求項 2】

前記正極を構成する正極活物質に、層状の  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型結晶構造を有し、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  (但し、 $0 < a < 1.3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $|b - c| < 0.03$ 、 $b + c + d = 1$ ) で示される酸化物焼成体を主として用いたことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

## 【請求項 3】

前記非水電解質電池は、正極の作動電位領域が 4.5 V (v. s.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 以上に及んで用いられることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は非水電解質電池に関し、さらに詳しくは、常温熔融塩を電解質に含有する非水電解質電池に用いる正極活物質に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、高性能化、小型化が進む電子機器用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源などとして、高エネルギー密度が得られる種々の非水電解質を用いた非水電解質電池が注目されている。

## 【0003】

現在、一般に市販されているリチウムイオン電池は、正極にリチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を用い、負極にリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を用い、非水電解質として例えばエチレンカーボネートやジエチルカーボネート等の常温で液体の有機溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液が用いられている。

## 【0004】

一方、常温熔融塩を非水電解質として用いたリチウムイオン電池がある。例えば、特許文献 1 には、イミダゾリウムカチオン等の四級アンモニウム有機物カチオンとリチウムカチオンとを含有した常温熔融塩を非水電解質に用い、負極に、リチウムチタン酸化物のように作動電位が金属リチウムの電位に対して 1 V よりも貴となる負極活物質を用い、正極に、スピネル型リチウムニッケルマンガン酸化物のように作動電位が金属リチウムの電位に対して 4.5 V よりも貴となる正極活物質を用いた電池が提案されている。この技術によれば、電解質が難燃性

であるため特に高度な安全性を要求される用途に適した電池が得られる。

## 【0005】

しかしながら、非水電解質に常温熔融塩を用いた場合、一般の非水電解液を用いた場合に比べ、高率放電時の放電容量が低いといった問題点があった。

## 【0006】

10 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500 510 520 530 540 550 560 570 580 590 600 610 620 630 640 650 660 670 680 690 700 710 720 730 740 750 760 770 780 790 800 810 820 830 840 850 860 870 880 890 900 910 920 930 940 950 960 970 980 990 1000 1010 1020 1030 1040 1050 1060 1070 1080 1090 1100 1110 1120 1130 1140 1150 1160 1170 1180 1190 1200 1210 1220 1230 1240 1250 1260 1270 1280 1290 1300 1310 1320 1330 1340 1350 1360 1370 1380 1390 1400 1410 1420 1430 1440 1450 1460 1470 1480 1490 1500 1510 1520 1530 1540 1550 1560 1570 1580 1590 1600 1610 1620 1630 1640 1650 1660 1670 1680 1690 1700 1710 1720 1730 1740 1750 1760 1770 1780 1790 1800 1810 1820 1830 1840 1850 1860 1870 1880 1890 1900 1910 1920 1930 1940 1950 1960 1970 1980 1990 2000 2010 2020 2030 2040 2050 2060 2070 2080 2090 2100 2110 2120 2130 2140 2150 2160 2170 2180 2190 2200 2210 2220 2230 2240 2250 2260 2270 2280 2290 2300 2310 2320 2330 2340 2350 2360 2370 2380 2390 2400 2410 2420 2430 2440 2450 2460 2470 2480 2490 2500 2510 2520 2530 2540 2550 2560 2570 2580 2590 2600 2610 2620 2630 2640 2650 2660 2670 2680 2690 2700 2710 2720 2730 2740 2750 2760 2770 2780 2790 2800 2810 2820 2830 2840 2850 2860 2870 2880 2890 2900 2910 2920 2930 2940 2950 2960 2970 2980 2990 3000 3010 3020 3030 3040 3050 3060 3070 3080 3090 3100 3110 3120 3130 3140 3150 3160 3170 3180 3190 3200 3210 3220 3230 3240 3250 3260 3270 3280 3290 3300 3310 3320 3330 3340 3350 3360 3370 3380 3390 3400 3410 3420 3430 3440 3450 3460 3470 3480 3490 3500 3510 3520 3530 3540 3550 3560 3570 3580 3590 3600 3610 3620 3630 3640 3650 3660 3670 3680 3690 3700 3710 3720 3730 3740 3750 3760 3770 3780 3790 3800 3810 3820 3830 3840 3850 3860 3870 3880 3890 3900 3910 3920 3930 3940 3950 3960 3970 3980 3990 4000 4010 4020 4030 4040 4050 4060 4070 4080 4090 4100 4110 4120 4130 4140 4150 4160 4170 4180 4190 4200 4210 4220 4230 4240 4250 4260 4270 4280 4290 4300 4310 4320 4330 4340 4350 4360 4370 4380 4390 4400 4410 4420 4430 4440 4450 4460 4470 4480 4490 4500 4510 4520 4530 4540 4550 4560 4570 4580 4590 4600 4610 4620 4630 4640 4650 4660 4670 4680 4690 4700 4710 4720 4730 4740 4750 4760 4770 4780 4790 4800 4810 4820 4830 4840 4850 4860 4870 4880 4890 4900 4910 4920 4930 4940 4950 4960 4970 4980 4990 5000 5010 5020 5030 5040 5050 5060 5070 5080 5090 5100 5110 5120 5130 5140 5150 5160 5170 5180 5190 5200 5210 5220 5230 5240 5250 5260 5270 5280 5290 5300 5310 5320 5330 5340 5350 5360 5370 5380 5390 5400 5410 5420 5430 5440 5450 5460 5470 5480 5490 5500 5510 5520 5530 5540 5550 5560 5570 5580 5590 5600 5610 5620 5630 5640 5650 5660 5670 5680 5690 5700 5710 5720 5730 5740 5750 5760 5770 5780 5790 5800 5810 5820 5830 5840 5850 5860 5870 5880 5890 5900 5910 5920 5930 5940 5950 5960 5970 5980 5990 6000 6010 6020 6030 6040 6050 6060 6070 6080 6090 6100 6110 6120 6130 6140 6150 6160 6170 6180 6190 6200 6210 6220 6230 6240 6250 6260 6270 6280 6290 6300 6310 6320 6330 6340 6350 6360 6370 6380 6390 6400 6410 6420 6430 6440 6450 6460 6470 6480 6490 6500 6510 6520 6530 6540 6550 6560 6570 6580 6590 6600 6610 6620 6630 6640 6650 6660 6670 6680 6690 6700 6710 6720 6730 6740 6750 6760 6770 6780 6790 6800 6810 6820 6830 6840 6850 6860 6870 6880 6890 6900 6910 6920 6930 6940 6950 6960 6970 6980 6990 7000 7010 7020 7030 7040 7050 7060 7070 7080 7090 7100 7110 7120 7130 7140 7150 7160 7170 7180 7190 7200 7210 7220 7230 7240 7250 7260 7270 7280 7290 7300 7310 7320 7330 7340 7350 7360 7370 7380 7390 7400 7410 7420 7430 7440 7450 7460 7470 7480 7490 7500 7510 7520 7530 7540 7550 7560 7570 7580 7590 7600 7610 7620 7630 7640 7650 7660 7670 7680 7690 7700 7710 7720 7730 7740 7750 7760 7770 7780 7790 7800 7810 7820 7830 7840 7850 7860 7870 7880 7890 7900 7910 7920 7930 7940 7950 7960 7970 7980 7990 8000 8010 8020 8030 8040 8050 8060 8070 8080 8090 8100 8110 8120 8130 8140 8150 8160 8170 8180 8190 8200 8210 8220 8230 8240 8250 8260 8270 8280 8290 8300 8310 8320 8330 8340 8350 8360 8370 8380 8390 8400 8410 8420 8430 8440 8450 8460 8470 8480 8490 8500 8510 8520 8530 8540 8550 8560 8570 8580 8590 8600 8610 8620 8630 8640 8650 8660 8670 8680 8690 8700 8710 8720 8730 8740 8750 8760 8770 8780 8790 8800 8810 8820 8830 8840 8850 8860 8870 8880 8890 8900 8910 8920 8930 8940 8950 8960 8970 8980 8990 9000 9010 9020 9030 9040 9050 9060 9070 9080 9090 9100 9110 9120 9130 9140 9150 9160 9170 9180 9190 9200 9210 9220 9230 9240 9250 9260 9270 9280 9290 9300 9310 9320 9330 9340 9350 9360 9370 9380 9390 9400 9410 9420 9430 9440 9450 9460 9470 9480 9490 9500 9510 9520 9530 9540 9550 9560 9570 9580 9590 9600 9610 9620 9630 9640 9650 9660 9670 9680 9690 9700 9710 9720 9730 9740 9750 9760 9770 9780 9790 9800 9810 9820 9830 9840 9850 9860 9870 9880 9890 9900 9910 9920 9930 9940 9950 9960 9970 9980 9990 10000 10010 10020 10030 10040 10050 10060 10070 10080 10090 10100 10110 10120 10130 10140 10150 10160 10170 10180 10190 10200 10210 10220 10230 10240 10250 10260 10270 10280 10290 10300 10310 10320 10330 10340 10350 10360 10370 10380 10390 10400 10410 10420 10430 10440 10450 10460 10470 10480 10490 10500 10510 10520 10530 10540 10550 10560 10570 10580 10590 10600 10610 10620 10630 10640 10650 10660 10670 10680 10690 10700 10710 10720 10730 10740 10750 10760 10770 10780 10790 10800 10810 10820 10830 10840 10850 10860 10870 10880 10890 10900 10910 10920 10930 10940 10950 10960 10970 10980 10990 11000 11010 11020 11030 11040 11050 11060 11070 11080 11090 11100 11110 11120 11130 11140 11150 11160 11170 11180 11190 11200 11210 11220 11230 11240 11250 11260 11270 11280 11290 11300 11310 11320 11330 11340 11350 11360 11370 11380 11390 11400 11410 11420 11430 11440 11450 11460 11470 11480 11490 11500 11510 11520 11530 11540 11550 11560 11570 11580 11590 11600 11610 11620 11630 11640 11650 11660 11670 11680 11690 11700 11710 11720 11730 11740 11750 11760 11770 11780 11790 11800 11810 11820 11830 11840 11850 11860 11870 11880 11890 11900 11910 11920 11930 11940 11950 11960 11970 11980 11990 12000 12010 12020 12030 12040 12050 12060 12070 12080 12090 12100 12110 12120 12130 12140 12150 12160 12170 12180 12190 12200 12210 12220 12230 12240 12250 12260 12270 12280 12290 12300 12310 12320 12330 12340 12350 12360 12370 12380 12390 12400 12410 12420 12430 12440 12450 12460 12470 12480 12490 12500 12510 12520 12530 12540 12550 12560 12570 12580 12590 12600 12610 12620 12630 12640 12650 12660 12670 12680 12690 12700 12710 12720 12730 12740 12750 12760 12770 12780 12790 12800 12810 12820 12830 12840 12850 12860 12870 12880 12890 12900 12910 12920 12930 12940 12950 12960 12970 12980 12990 13000 13010 13020 13030 13040 13050 13060 13070 13080 13090 13100 13110 13120 13130 13140 13150 13160 13170 13180 13190 13200 13210 13220 13230 13240 13250 13260 13270 13280 13290 13300 13310 13320 13330 13340 13350 13360 13370 13380 13390 13400 13410 13420 13430 13440 13450 13460 13470 13480 13490 13500 13510 13520 13530 13540 13550 13560 13570 13580 13590 13600 13610 13620 13630 13640 13650 13660 13670 13680 13690 13700 13710 13720 13730 13740 13750 13760 13770 13780 13790 13800 13810 13820 13830 13840 13850 13860 13870 13880 13890 13900 13910 13920 13930 13940 13950 13960 13970 13980 13990 14000 14010 14020 14030 14040 14050 14060 14070 14080 14090 14100 14110 14120 14130 14140 14150 14160 14170 14180 14190 14200 14210 14220 14230 14240 14250 14260 14270 14280 14290 14300 14310 14320 14330 14340 14350 14360 14370 14380 14390 14400 14410 14420 14430 14440 14450 14460 14470 14480 14490 14500 14510 14520 14530 14540 14550 14560 14570 14580 14590 14600 14610 14620 14630 14640 14650 14660 14670 14680 14690 14700 14710 14720 14730 14740 14750 14760 14770 14780 14790 14800 14810 14820 14830 14840 14850 14860 14870 14880 14890 14900 14910 14920 14930 14940 14950 14960 14970 14980 14990 15000 15010 15020 15030 15040 15050 15060 15070 15080 15090 15100 15110 15120 15130 15140 15150 15160 15170 15180 15190 15200 15210 15220 15230 15240 15250 15260 15270 15280 15290 15300 15310 15320 15330 15340 15350 15360 15370 15380 15390 15400 15410 15420 15430 15440 15450 15460 15470 15480 15490 15500 15510 15520 15530 15540 15550 15560 15570 15580 15590 15600 15610 15620 15630 15640 15650 15660 15670 15680 15690 15700 15710 15720 15730 15740 15750 15760 15770 15780 15790 15800 15810 15820 15830 15840 15850 15860 15870 15880 15890 15900 15910 15920 15930 15940 15950 15960 15970 15980 15990 16000 16010 16020 16030 16040 16050 16060 16070 16080 16090 16100 16110 16120 16130 16140 16150 16160 16170 16180 16190 16200 16210 16220 16230 16240 16250 16260 16270 16280 16290 16300 16310 16320 16330 16340 16350 16360 16370 16380 16390 16400 16410 16420 16430 16440 16450 16460 16470 16480 16490 16500 16510 16520 16530 16540 16550 16560 16570 16580 16590 16600 16610 16620 16630 16640 16650 16660 16670 16680 16690 16700 16710 16720 16730 16740 16750 16760 16770 16780 16790 16800 16810 16820 16830 16840 16850 16860 16870 16880 16890 16900 16910 16920 16930 16940 16950 16960 16970 16980 16990 17000 17010 17020 17030 17040 17050 17060 17070 17080 17090 17100 17110 17120 17130 17140 17150 17160 17170 17180 17190 17200 17210 17220 17230 17240 17250 17260 17270 17280 17290 17300 17310 17320 17330 17340 17350 17360 17370 17380 17390 17400 17410 17420 17430 17440 17450 17460 17470 17480 17490 17500 17510 17520 17530 17540 17550 17560 17570 17580 17590 17600 17610 17620 17630 17640 17650 17660 17670 17680 17690 17700 17710 17720 17730 17740 17750 17760 17770 17780 17790 17800 17810 17820 17830 17840 17850 17860 17870 17880 17890 17900 17910 17920 17930 17940 17950 17960 17970 17980 17990 18000 18010 18020 18030 18040 18050 18060 18070 18080 18090 18100 18110 18120 18130 18140 18150 18160 18170 18180 18190 18200 18210 18220 18230 18240 18250 18260 18270 18280 18290 18300 18310 18320 18330 18340 18350 18360 18370 18380 18390 18400 18410 18420 18430 18440 18450 18460 18470 18480 18490 18500 18510 18520 18530 18540 18550 18560 18570 18580 18590 18600 18610 18620 18630 18640 18650 18660 18670 18680 18690 18700 18710 18720 18730 18740 18750 18760 18770 18780 18790 18800 18810 18820 18830 18840 18850 18860 18870 18880 18890 18900 18910 18920 18930 18940 18950 18960 18970 18980 18990 19000 19010 19020 19030 19040 19050 19060 19070 19080 19090 19100 19110 19120 19130 19140 19150 19160 19170 19180 19190 19200 19210 19220 19230 19240 19250 19260 19270 19280 19290 19300 19310 19320 19330 19340 19350 19360 19370 19380 19390 19400 19410 19420 19430 1

作用機構の成否は、本発明を制限するものではない。

#### 【0010】

本発明は、リチウム塩を含有した常温熔融塩を主構成成分とする非水電解質を用い、正極及び負極を具備した非水電解質電池において、前記正極を構成する正極活物質に、層状の $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ （但し、 $0 < a < 1.3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $b + c + d = 1$ ）で示される酸化物焼成体を主として用いたことを特徴とする非水電解質電池である。

#### 【0011】

このような構成によれば、実に驚くべきことに、常温熔融塩を用いた非水電解質電池においてみられていた高率放電時の容量低下が、顕著に改善される。

#### 【0012】

また、本発明は、前記正極を構成する正極活物質に、層状の $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ （但し、 $0 < a < 1.3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $|b - c| < 0.03$ 、 $b + c + d = 1$ ）で示される酸化物焼成体を主として用いたことを特徴とする非水電解質電池である。

#### 【0013】

このような構成によれば、特に高率放電性能が高く、なおかつ放電容量が高い非水電解質電池を提供できる。

#### 【0014】

また、本発明の非水電解質電池は、正極の作動電位領域が $4.5\text{V}$ （v. s.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）以上に及んで用いられることを特徴としている。

#### 【0015】

このような構成によれば、正極を構成する正極活物質に、層状の $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ （但し、 $0 < a < 1.3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $b + c + d = 1$ ）で示される酸化物焼成体を主として用い、且つ、正極の作動電位領域が $4.5\text{V}$ （v. s.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）以上に及んで用いることにより、 $4.5\text{V}$ （v. s.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）未満の正極作動電位領域において用いた場合に比べ、電池容量が増大するのみならず、良好な高率放電性能が維持される。しかも、 $\text{LiCoO}_2$ を正極に用いた場合に比べ、高い電池電圧を具備しながらも良好な保存性能を兼ね備えた非水電解質電池とすることができる。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの記述により限定されるものではない。

#### 【0017】

まず、本発明の非水電解質電池に用いる常温熔融塩について詳述する。

#### 【0018】

本願明細書において、常温熔融塩とは、常温において少なくとも一部が液状を呈する塩をいう。常温とは、電池

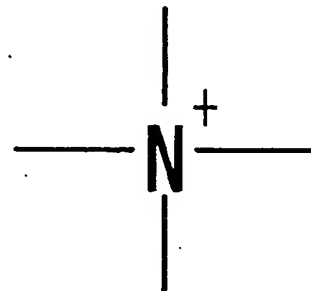
が通常作動すると想定される温度範囲であり、上限が $100^\circ\text{C}$ 程度、場合によっては $60^\circ\text{C}$ 程度であり、下限が $-50^\circ\text{C}$ 程度、場合によっては $-20^\circ\text{C}$ 程度である。一方、非特許文献1に記載されているような、各種電析などに用いられる $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ などの無機系熔融塩は、融点が $300^\circ\text{C}$ 以上のものが大半であり、通常電池が作動すると想定される温度範囲内で液状を呈するものではなく、本発明における常温熔融塩には含まれない。

#### 10 【0019】

前記常温熔融塩としては、上記特許文献1に示したのと同様のものを用いることができる。即ち、（化学式1）で示される骨格を有する四級アンモニウム有機物カチオンと、非金属元素のみからなるアニオンとで形成された常温熔融塩を含有するものを用いることが好ましい。

#### 【0020】

##### 【化1】



20

#### 【0021】

常温熔融塩をこのように選択することにより、常温熔融塩の、常温で液状でありながら揮発性がほとんどなく、かつ、難燃性もしくは不燃性を有する特性を確実に備えたものとなる。従って、そのような非水電解質を備えた電池は、過充電、過放電やショートなどのアブユース時における安全性および高温環境下における安全性に優れたものとなる。

#### 【0022】

しかも、常温熔融塩が、非金属元素のみからなるアニオンを用いて形成されており、ハロゲン化アルミニウムイオンを含んでいないので、電池性能の劣化や取り扱いの困難さは生じない。

#### 【0023】

（化学式1）で示される骨格を有する「四級アンモニウム有機物カチオン」としては、ジアルキルイミダゾリウムイオン、トリアルキルイミダゾリウムイオンなどのイミダゾリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、ピランリウムイオン、ピロリウムイオン、ピロリニウムイオン、ピロリジニウムイオン、ピペリジニウムイオンなどが挙げられる。

#### 50 【0024】

なお、テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、トリメチルエチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、トリメチルヘキシルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0025】

前記「非金属元素のみからなるアニオン」とは、例えばハロゲン化アルミニウムイオンのように金属元素を含むアニオンではないものをいう。四級アンモニウム有機物カチオンと非金属元素のみからなるアニオンとが常温溶融塩を形成する組み合わせとしては、具体的には、次の

(1)～(4)に示すような組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(1) N-ブチルピリジニウムカチオンとテトラフルオロホウ酸アニオン ( $\text{BF}_4^-$ )、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) などとの組み合わせ。

(2) トリメチルヘキシルアンモニウムカチオンとトリフルオロメタンスルフォニルアミドアニオン ( $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ )、ビスペンタフルオロエタンスルフォニルアミドアニオン ( $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ ) など

との組み合わせ。

(3) 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンとテトラフルオロホウ酸アニオン ( $\text{BF}_4^-$ )、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )、トリフルオロメタンスルフォニルアミドアニオン ( $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ )、ビスペンタフルオロエタンスルフォニルアミドアニオン ( $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ ) などとの組み合わせ。

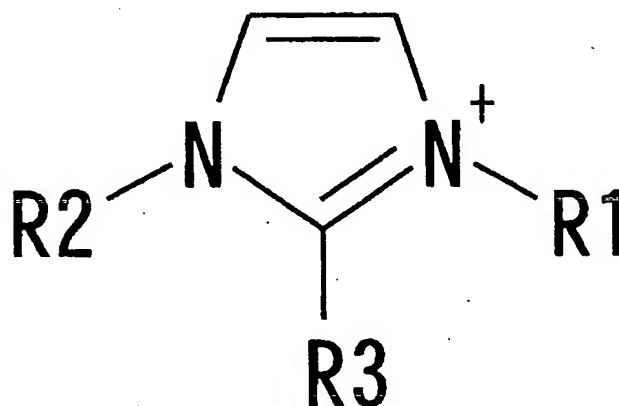
(4) 1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムカチオンとテトラフルオロホウ酸アニオン ( $\text{BF}_4^-$ )、ヘキサフルオリン酸アニオン ( $\text{PF}_6^-$ ) などとの組み合わせ。

#### 【0026】

また、前記(化学式1)で示される骨格を有する四級アンモニウム有機物カチオンのなかでも、(化学式2)で示される骨格を有するイミダゾリウムカチオン、または、(化学式3)で示される骨格を有するピリジニウムカチオンのうち、少なくとも一方を有する常温溶融塩を含有するものであることが好ましい。

#### 【0027】

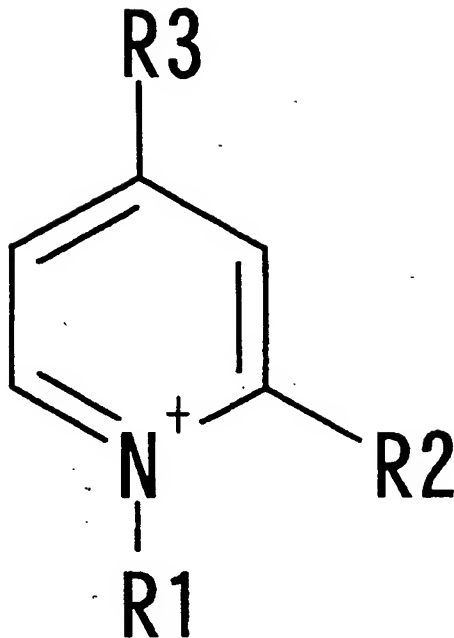
#### 【化2】



(但し、化学式2において、R1とR2とは独立で、それぞれ  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $n=1\sim6$  であり、R3はH又は  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $n=1\sim6$  である)

#### 【0028】

#### 【化3】



(但し、化学式3において、R1は $C_nH_{2n+1}$ 、 $n=1\sim6$ であり、R2とR3とは独立で、それぞれH又は $C_nH_{2n+1}$ 、 $n=1\sim6$ である)

#### 【0029】

四級アンモニウム有機物カチオンをこのように選択することにより、非水電解質中のリチウムイオンの移動度を充分に得ることができるだけでなく、過充電、過放電やショートなどのアブユース時や高温環境下における安全性を充分に得ることができ、上記作用を効果的に得ることが可能となる。

#### 【0030】

前記イミダゾリウムカチオンとしては、例えば、ジアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1、3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオンなどが、トリアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1、2、3-トリメチルイミダゾリウムイオン、1、2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1、2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-2、3-ジメチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0031】

また前記アルキルピリジニウムイオンとしては、N-メチルピリジニウムイオン、N-エチルピリジニウムイオン、N-プロピルピリジニウムイオン、N-ブチルピリジニウムイオン、1-エチル-2-メチルピリジニウム、1-ブチル-4-メチルピリジニウム、1-ブチル-2、4-ジメチルピリジニウムなどが挙げられるが、こ

れらに限定されるものではない。

#### 【0032】

また、本発明に用いる常温溶融塩は、それぞれ1個もしくは2個以上のカチオンとアニオンが、適当なスペーサーを介して化学的に結合した状態で塩を形成していてもよく、多価アニオンが、複数の同一または異なる1価または多価カチオンと塩を形成していてもよい。

#### 【0033】

10 なお、これらの常温溶融塩は、単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

#### 【0034】

次に、本発明の非水電解質電池に用いる正極活物質について、詳述する。

#### 【0035】

20 正極活物質に用いる、層状の $\alpha-NaFeO_2$ 型結晶構造を有し、化学組成式 $Li_aMn_bNi_cCo_dO_2$  (但し、 $0 < a < 1$ 、 $3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $b+c+d=1$ )で示される酸化物焼成体は、従来の $LiCoO_2$ 結晶構造において、 $\alpha-NaFeO_2$ 構造の6bサイトを占有するCo部位をある特定の組成に規定される量のMn及びNi元素で置換した構造である。これにより、置換を行っていない $LiCoO_2$ に比べて、高率放電性能が著しく向上し、なおかつ高温充電時におけるLiイオンの過度の引き抜きが抑制される。

#### 【0036】

30 このような作用が発現する機構については、必ずしも明らかではないが、以下のような仮説が可能である。Mn及びNi元素が $LiCoO_2$ 結晶構造全体に何らかの影響を及ぼし、Liの拡散を促進している可能性が考えられる。また、Mn及びNi元素が $LiCoO_2$ 結晶構造全体を安定化させている可能性が考えられる。あるいは、Mn及びNi元素が $LiCoO_2$ の結晶表面に局部的に何らかの作用を及ぼしている可能性が考えられる。あるいは、活物質の合成時、焼成過程で生じるLiとCoとの固相反応に対してMn及びNi元素が何らかの影響を及ぼし、最適な粒子形態を発現させている可能性が考えられる。

#### 【0037】

40 上記効果が好適に得られるためには、MnとNiの構成比が重要である。即ち、本発明はMnとNiの元素比として $|b-c|$ の値(bの値とcの値との差の絶対値)を0.03未満とすることで、上記効果が顕著に発揮される。即ち、高率放電性能が高く、なおかつ放電容量が高い正極活物質となる。

#### 【0038】

50 また、上記組成式において、Coの比率については、 $0 < d < 1$ であればよい。 $d < 1$ とすることにより、高率放電性能を向上させ、高温充電時におけるLiイオンの過度の引き抜きを抑制する効果がある。また、 $0 < d$ とすることにより、やはり高率放電性能を向上させ、高温

充電時におけるLiイオンの過度の引き抜きを抑制する効果がある。dの範囲は、より好ましくは $0.5 \leq d \leq 0.8$ であり、さらに好ましくは $0.6 \leq d \leq 0.7$ である。

#### 【0039】

また、上記組成式において、Li量を表すaの値は、1.3以下の正の数であれば本発明の性能が発現する。aが1.3を上回ると、過剰のLiが活物質表面で炭酸塩などのLi化合物を形成し、電極作製時のみならず、電池性能、特に充放電サイクル性能に悪影響を及ぼすので好ましくない。

#### 【0040】

また、本発明電池に係る酸化物焼成体は、6bサイトを占める遷移金属の一部が異種元素Mで置換されているもよい。このとき、化学組成式は $Li_a Mn_b Ni_c Co_d MeO_2$  (但し、 $0 < a < 1.3$ 、 $0 < d + e < 1$ 、 $e < 0.1$ 、 $b + c + d + e = 1$ )と表される。ここで、MはMn、Ni、Co、Li及びOを除く1~16族の1種以上の元素で、Mn、Ni、Coと交換しうる元素が好ましい。そのような元素としては、例えば、Be、B、V、C、Si、P、Sc、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Pb、Bi、Co、Fe、Cr、Ni、Ti、Zr、Nb、Y、Al、Na、K、Mg、Ca、Cs、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。なかでも、Al、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、In、Sn、Ybのいずれかをを用いると、さらに好ましい。

次に、本発明の非水電解質電池を構成するその他の要素について詳述する。

#### 【0041】

本発明の非水電解質を構成するリチウム塩としては、一般に非水電解質電池に使用される広電位領域において安定であるリチウム塩が使用できる。例えば、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

#### 【0042】

非水電解質中のリチウム塩の含有量は、 $0.1 \sim 3 \text{ mol/l}$ の範囲であることが望ましい。リチウム塩の含有量が $0.1 \text{ mol/l}$ 未満になると、電解質抵抗が大きすぎ、電池の充放電効率が低下する。逆にリチウム塩の含有量が $3 \text{ mol/l}$ を越えると、非水電解質の融点が上昇し、常温で液状を保つのが困難となる。さらにいう

ならば、非水電解質の還元電位が卑にシフトすることによる還元側の電位安定性の向上や、融点が消滅することによる低温下におけるリチウムイオンの移動度の確保が期待できることから、非水電解質中のリチウム塩の含有量は、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/l}$ の範囲であることが望ましい。

#### 【0043】

本発明における非水電解質は、リチウム塩と常温溶融塩の他、高分子を複合化させることにより、前記非水電解質をゲル状に固体化して使用してもよい。ここで、前記高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデン、各種アクリル系モノマー、メタクリル系モノマー、アクリルアミド系モノマー、アリル系モノマー、スチレン系モノマーの重合体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

#### 【0044】

本発明における非水電解質は、リチウム塩と常温溶融塩の他、常温で液状である有機溶媒を添加して使用してもよい。ここで、前記有機溶媒としては、一般に非水電解質電池用電解液に使用される有機溶媒が使用できる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、プロピロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ただし、これらの有機溶媒は前述したとおり引火性があるため、添加量が多すぎると非水電解質が引火性を帯び、十分な安全性が得られなくなる可能性があり、好ましくない。また、一般に非水電解質電池用電解液に添加される難燃性溶媒である、リン酸エステルを使用することもできる。例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ(トリフルオロメチル)、リン酸トリ(トリフルオロエチル)、リン酸トリ(トリパーフルオロエチル)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

#### 【0045】

本発明の非水電解質電池に用いる負極材料の作動電位は、金属リチウムの電位に対して1Vよりも貴となるものを選択することが好ましい。このことにより、一般的な非水電解質電池用電解液に比較して還元電位が貴であるイミダゾリウムイオンやピリジニウムイオンを含有する非水電解質を用いた場合でも、サイクル性能や充放電効率性能に優れた非水電解質電池を得ることが可能とな

る。作動電位が、金属リチウムの電位に対して1Vよりも貴である負極活物質としては、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{Li}_{4/3}\text{TiS}/_3\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{LyO}_4$  (Lは1種以上のTi及びOを除く2~16族の元素である。また、 $4/3 \leq x \leq 7/3$ であり、 $0 \leq y \leq 5/3$ である) などが挙げられるが、特に $\text{Li}_{4/3}\text{TiS}/_3\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{LyO}_4$ で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

#### 【0046】

前記 $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{LyO}_4$ で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体として、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{LyO}_4$  (Lは1種以上のTi及びOを除く2~16族の元素、 $4/3 \leq x \leq 7/3$ 、 $0 \leq y \leq 5/3$ ) で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体を用いてもよい。

#### 【0047】

ここで、置換元素Lとしては、Be、B、C、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ta、W、Au、Hg、Pbなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

#### 【0048】

本発明における非水電解質電池を製造する方法や手段については、特に限定されるものではないが、例えば、正極、負極、セパレータから構成される発電要素を、外装材からなる電池用パッケージの内に入れ、次いで電池用パッケージの内に非水電解質を注液し、最終的に封止して得る方法を用いてもよく、また、例えばコイン型電池のように、正極、負極、セパレータを、正極収納部、負極収納部、セパレータ収納部を有する電池用パッケージの各収納部にそれぞれ独立して収納し、次いで外装材からなる電池用パッケージ内に非水電解質を注液し、最終的に封止して得る方法を用いても良い。

#### 【0049】

前記正極および負極は、主要構成成分である前記活物質の他に、導電剤および結着剤を構成成分として作製されることが好ましい。

#### 【0050】

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等)、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属(銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等)粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混

合物として含ませることができる。

#### 【0051】

これらの中で、導電剤としては、導電性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1~50重量%が好ましく、特に2重量%~30重量%が好ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

#### 【0052】

結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレンジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマー、カルボキシメチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する結着剤をリチウム電池に用いる場合には、例えばメチル化するなどしてその官能基を失活させておくことが望ましい。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。

#### 【0053】

正極活物質または負極活物質、導電剤および結着剤をトルエン等の有機溶剤あるいは水を添加して混練し、電極形状に成形して乾燥することによって、それぞれ正極および負極を好適に作製できる。

#### 【0054】

なお、正極が正極用集電体に密着し、負極が負極用集電体に密着するように構成されるのが好ましく、例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性および耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

#### 【0055】

集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体等が



のものが用いられる。これらの集電体の中で、正極用集電体としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極用集電体としては、還元場において安定であり、且つ導電性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、およびそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが  $0.2 \mu\text{mRa}$  以上の箔であることが好ましく、これにより正極および負極と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。

【0056】

【実施例】

(実施例1)

本発明における非水電解質電池の断面図を図1に示す。本発明における非水電解質電池は、正極1、負極2、およびセパレータ3からなる極群4と、非水電解質と、金属樹脂複合フィルム5から構成されている。正極1は、正極合剤11が正極集電体12上に塗布されてなる。また、負極2は、負極合剤21が負極集電体22上に塗布されてなる。非水電解質は極群4に含浸されている。金属樹脂複合フィルム5は、極群4を覆い、その四方を熱溶着により封止されている。

【0057】

次に、上記構成の非水電解質電池の製造方法を説明する。

【0058】

層状の  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型結晶構造を有し、 $\text{LiMnO}_{1.67}\text{NiO}_{1.67}\text{CoO}_{0.667}\text{O}_2$  組成で表される酸化物焼成体を正極活物質として用いた。

【0059】

\*前記正極活物質に、導電剤としてのアセチレンブラックを混合し、さらに結着剤としてのポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物をアルミ箔からなる正極集電体12の片面に塗布した後、乾燥し、正極合剤11の厚さが  $0.1\text{mm}$  となるようにプレスした。以上の工程により正極1を得た。

【0060】

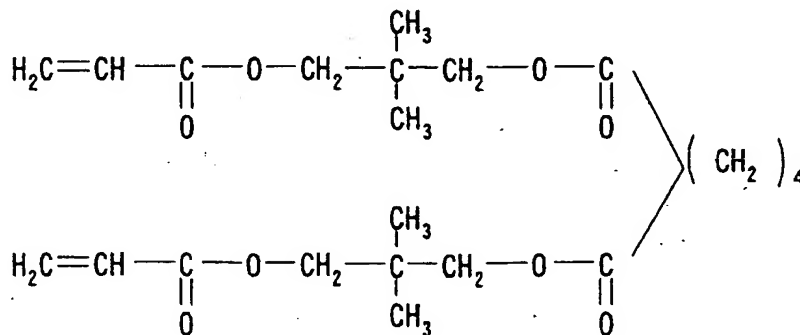
負極材料としての  $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$  と、導電剤としてのケッチェンブラックを混合し、さらに結着剤としてのポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物を銅箔からなる負極集電体22の片面に塗布した後、乾燥し、負極合剤21厚さが  $0.1\text{mm}$  となるようにプレスした。以上の工程により負極2を得た。

【0061】

セパレータ3は、次のようにして得た。まず、(化学式4)で示される構造を持つ2官能アクリレートモノマーを3重量パーセント溶解するエタノール溶液を作製し、多孔性基材であるポリエチレン微孔膜(平均孔径  $0.1\mu\text{m}$ 、開孔率  $50\%$ 、厚さ  $23\mu\text{m}$ 、重量  $2.52\text{g}/\text{m}^2$ 、透気度  $89\text{秒}/100\text{ml}$ )に塗布した後、電子線照射によりモノマーを架橋させて有機ポリマー層を形成し、温度  $60^\circ\text{C}$  で5分間乾燥させた。以上の工程により、セパレータ3を得た。なお、得られたセパレータ3は、厚さ  $24\mu\text{m}$ 、重量  $13.04\text{g}/\text{m}^2$ 、透気度  $103\text{秒}/100\text{ml}$  であり、有機ポリマー層の重量は、多孔性材料の重量に対して約4重量%、架橋体層の厚さは約  $1\mu\text{m}$  で、多孔性基材の孔がほぼそのまま維持されているものであった。

【0062】

\* 【化4】



【0063】

極群4は、正極合剤11と負極合剤21とを対向させ、その間にセパレータ3を配し、正極1、セパレータ3、負極2の順に積層することにより、構成した。

【0064】

非水電解質は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン ( $\text{EMI}^+$ ) とテトラフルオロホウ酸イオン ( $\text{B}$

$\text{F}_4^-$ ) からなる常温溶融塩 ( $\text{EMI} \cdot \text{BF}_4$ ) に、1モルの  $\text{Li} \cdot \text{BF}_4$  を溶解させることにより得た。

【0065】

次に、非水電解質中に極群4を浸漬させることにより、極群4に非水電解質を含浸させた。さらに、金属樹脂複合フィルム5で極群4を覆い、その四方を熱溶着により封止した。

## 【0066】

以上の製法により得られた非水電解質電池を本発明電池 1 とする。

## 【0067】

## (実施例 2)

非水電解液として、N-ブチルピリジニウムイオン (BPy<sup>+</sup>) と BF<sub>4</sub><sup>-</sup> からなる常温熔融塩 (BPyBF<sub>4</sub>) に、1 モルの LiBF<sub>4</sub> を溶解したものをを用いた以外、実施例 1 と同一の原料および製法により非水電解質電池を得た。これを本発明電池 2 とする。

## 【0068】

## (比較例 1)

非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 1 : 1 で混合した混合溶媒 1 リットルに、1 モルの LiBF<sub>4</sub> を溶解したものをを用いた以外、実施例 1 と同一の原料および製法により非水電解質電池を得た。これを比較電池 1 とする。

## 【0069】

## (比較例 2)

層状の  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 型結晶構造を有し、LiMnO<sub>2</sub>・sNiO<sub>2</sub> 組成で表される酸化物焼成体を正

極活物質として用いたことを除いては、実施例 1 と同一の原料および製法により非水電解質電池を得た。これを比較電池 2 とする。

## 【0070】

## (比較例 3)

正極活物質として、LiCoO<sub>2</sub> を用いたことを除いては、実施例 1 と同一の原料および製法により非水電解質電池を得た。これを比較電池 3 とする。

## 【0071】

## (比較例 4)

非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 1 : 1 で混合した混合溶媒 1 リットルに、1 モルの LiBF<sub>4</sub> を溶解したものをを用い、正極活物質として、LiCoO<sub>2</sub> を用いたことを除いては、実施例 1 と同一の原料および製法により非水電解質電池を得た。これを比較電池 4 とする。

## 【0072】

本発明電池 1、2 及び比較電池 1 ~ 4 に用いた非水電解質と正極活物質の組み合わせを整理して表 1 に示す。

## 【0073】

## 【表 1】

電池名	非水電解質の種類	正極活物質の種類	充放電終止電圧	初期放電容量 (mAh)	高率放電性能 (%)	自己放電率 (%)	電池厚さ変化率 (%)
本発明電池 1	EMIBF <sub>4</sub> - LiBF <sub>4</sub>	LiMn <sub>0.167</sub> Ni <sub>0.167</sub> Co <sub>0.667</sub> O <sub>2</sub>	2.7V - 1.2V 3.1V - 1.5V	9.7 11.7	64 64	13.8 17.7	15 17
本発明電池 2	BPyBF <sub>4</sub> - LiBF <sub>4</sub>	LiMn <sub>0.167</sub> Ni <sub>0.167</sub> Co <sub>0.667</sub> O <sub>2</sub>	2.7V - 1.2V 3.1V - 1.5V	9.6 11.5	63 63	13.9 18.2	16 18
比較電池 1	EC/DEC - LiBF <sub>4</sub>	LiMn <sub>0.167</sub> Ni <sub>0.167</sub> Co <sub>0.667</sub> O <sub>2</sub>	2.7V - 1.2V 3.1V - 1.5V	9.8 11.9	85 84	13.6 17.4	220 350
比較電池 2	EMIBF <sub>4</sub> - LiBF <sub>4</sub>	LiMn <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	2.7V - 1.2V 3.1V - 1.5V	9.5 11.0	44 42	15.7 20.5	16 20
比較電池 3	EMIBF <sub>4</sub> - LiBF <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	2.7V - 1.2V 3.1V - 1.5V	9.8 12.0	59 57	12.5 48.8	18 25
比較電池 4	EC/DEC - LiBF <sub>4</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	2.7V - 1.2V 3.1V - 1.5V	9.8 12.0	85 81	62.5 72.8	220 300

【0074】

(初期放電容量試験)

本発明電池 1, 2 および比較電池 1 ~ 4 について、初期 50

放電容量試験を行った。試験温度は20℃とした。充電は、電流1mAで、定電流充電とした。放電は、電流1mAで、定電流放電とした。充放電の終止電圧は、充電

終止電圧：2.7V；放電終止電圧：1.2V（A）、又は、充電終止電圧：3.1V；放電終止電圧：1.5V（B）とした。充放電の終止電圧について、表1中にA、Bの符号で示した。得られた電池容量を、初期放電容量とした。なお、本発明電池1、2および比較電池1～4の設計容量は、全て同一である。

## 【0075】

ここで、充放電の終止電圧について、充電終止電圧：2.7V；放電終止電圧：1.2Vとした（A）の条件においては、正極電位は2.7V-4.2V（v. s.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）間で推移し、負極電位は1.5V（v. s.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）付近で推移する。一方、充電終止電圧：3.1V；放電終止電圧：1.5Vとした（B）の条件においては、正極電位は3.0V-4.6V（v. s.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）間で推移し、負極電位は1.5V（v. s.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）付近で推移する。

## 【0076】

（高率放電試験）

本発明電池1、2および比較電池1～4について、高率放電試験を行った。試験温度は20℃とした。充電は、\*20

\*電流1mAで、定電流充電とした。放電は、電流5mAで、定電流放電とした。充放電の終止電圧については、それぞれの電池について行った前記初期放電容量試験で採用した充放電の終止電圧と同一とした。得られた電池容量を、同一電池の同一条件における前記初期放電容量の値で除した百分率を高率放電性能（%）とした。

## 【0077】

（高温保存試験）

本発明電池1、2および比較電池1～4について、高温保存試験を行った。前述の初期放電容量試験と同様の条件で、初期容量の確認を行った電池を、前述した条件で充電後、100℃で3時間保存後室温で21時間保存する高温保存サイクルを30日間繰り返し、前述した条件で保存後の放電容量を測定し、自己放電率を求めると共に、電池厚さの変化を測定した。なお、自己放電率および電池厚さ変化率は（式1）および（式2）により算出した。

## 【0078】

【式1】

$$(\text{自己放電率}) = \left[ 1 - \frac{(\text{高温保存後の放電容量})}{(\text{高温保存前の放電容量})} \right] \times 100$$

## 【0079】

【式2】

$$(\text{電池厚さ変化}) = \frac{(\text{高温保存後の電池厚さ})}{(\text{高温保存前の電池厚さ})} \times 100$$

## 【0080】

以上の結果を表1にまとめて示す。

## 【0081】

表1から、初期放電容量については、本発明電池1、2および比較電池1～4のいずれの電池も、設計容量のほぼ100%が得られ、充放電効率もほぼ100%が得られていることがわかる。

## 【0082】

次に、高率放電試験の結果について検討する。まず、非水電解質としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に $\text{LiBF}_4$ を溶解した電解液を用いた系において、正極活物質に本発明に係る酸化物焼成体を用いた比較電池1と、正極活物質に従来の $\text{LiCoO}_2$ （組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ において $b+c+d=1$ 、 $d=1$ としたものに相当）を用いた比較電

池4とを比べると、両者の高率放電性能は同等である。このことから、本発明に係る酸化物焼成体も、従来の $\text{LiCoO}_2$ も、正極活物質としては本質的に高率放電性能において同等の性能を有していることがわかる。

## 【0083】

次に、それぞれの正極活物質を用いた場合において、非水電解質を本発明のものとしたときの高率放電性能を検討する。まず、正極活物質に従来の $\text{LiCoO}_2$ を用いた系においては、非水電解質としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に $\text{LiBF}_4$ を溶解した電解液を用いた比較電池4の高率放電性能に比べ、非水電解質として常温溶融塩型非水電解質を用いた比較電池3の高率放電性能は、57～59%と低い値になっている。ところが、正極に本発明に係る酸化物焼成体を用いた系においては、非水電解質としてエチレンカ

ーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に  $\text{LiBF}_4$  を溶解した電解液を用いた比較電池 1 の高率放電性能に比べ、非水電解質として常温熔融塩型非水電解質を用いた本発明電池 1 の高率放電性能は、実に驚くべきことに、6.4% という高い値が得られている。

#### 【0084】

以上の結果から、常温熔融塩型非水電解質を用いた場合の高率放電性能は、ひとり正極活物質自体が有する性能の差に依存するのではなく、常温熔融塩型非水電解質との組み合わせにおいて顕著な効果が発揮されるものであることがわかる。

#### 【0085】

また、常温熔融塩の種類を異なるものとした本発明電池 2 においても、本発明電池 1 と同様の効果が発揮されていることがわかる。

#### 【0086】

一方、組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_d\text{O}_2$  において  $d=0$  としたものに相当する  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  を正極活物質として用いた比較電池 2 では高率放電性能が大きく劣るものとなっていることがわかる。

#### 【0087】

次に、充放電終止電圧の違いによる効果の現れ方について考察する。非水電解質に本発明に係る常温熔融塩を用い、正極活物質に  $\text{LiCoO}_2$  を用いた比較電池 3 においては、正極電位が 2.7V-4.2V 間で推移している (A) の充放電条件では高温保存後の自己放電率は 1.3% と比較的低いのに対し、正極電位が 3.0V-4.6V 間で推移している (B) の充放電条件では高温保存後の自己放電率が 4.9% と著しく増大している。このように、正極電位を 4.5V 以上で作動させると保存性能

に著しく低下している。一方、本発明電池 1 では、

(B) の充放電条件においても高温保存後の自己放電は 1.8% と低いレベルに抑えられている。高温保存後の電圧厚さ変化率についても同様の効果が観察されている。

#### 【0088】

以上のことから、本発明によれば、高率放電性能に優れ、高い作動電位領域で用いても高温保存性能が良好な非水電解質電池を提供することができる。また、本発明による非水電解質電池は、不燃性の常温熔融塩を用いているので安全性にも優れる。

#### 【0089】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、常温熔融塩を非水電解質に用いることで得られる高い安全性を確保しながらも、高率放電性能に優れた非水電解質電池を提供することができる。また、高作動電圧を有し保存性能に優れた非水電解質電池を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の非水電解質電池の断面図である。

##### 【符号の説明】

- 1 正極
- 11 正極合剤
- 12 正極集電体
- 2 負極
- 21 負極合剤
- 22 負極集電体
- 3 セパレータ
- 4 極群
- 5 金属樹脂複合フィルム

【図 1】

